

Referenced 2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-100328

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

D01F 9/127  
C01B 31/02

(21)Application number : 06-259030

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.09.1994

(72)Inventor : KISHI FUMIO  
ISHIZAKI AKIYOSHI  
TAKADA KAZUHIRO

## (54) PRODUCTION OF CARBON FIBER BY VAPOR PHASE GROWTH

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject carbon fiber without necessitating a high- temperature process and particular safety measures by thermally decomposing a hydrocarbon gas with a substrate having catalyst particles dispersed on a heat-resistant substrate.

CONSTITUTION: A substrate holding catalyst particles such as fine particles of metallic Pd dispersed on a heat-resistant substrate is exposed to a hydrocarbon gas (preferably C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) diluted with an inert gas and heat-treated to effect the thermal decomposition of the hydrocarbon gas and the vapor-phase growth of carbon fiber. An electronic element, etc., holding the vapor-phase grown carbon fiber as quantum fine line can be produced by forming a proper pattern of the catalyst particles by screen printing, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3285284

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100328

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/127				
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-259030

(22) 出願日 平成6年(1994)9月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岸 文夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 石崎 明美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 高田 一広

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 気相成長炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的生産に適用可能で、高温のプロセスや、特別な安全対策など困難なプロセスを必要としない気相成長炭素繊維の製造方法を提供する。

【構成】 耐熱性の基体上に金属Pd微粒子を分散してなる基板を不活性ガスで希釈した炭化水素ガスに曝露して熱処理し、炭化水素ガスの熱分解を行う工程を有する気相成長炭素繊維の製造方法。炭化水素ガスはC、H、が好ましい。

(2)

特開平8-100328

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性の基体上に触媒微粒子を分散してなる基板を不活性ガスで希釈した炭化水素ガスに曝露して熱処理し、炭化水素ガスの熱分解を行う工程を有することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項2】 前記触媒微粒子が金属Pdである請求項1記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 前記気相成長炭素繊維の製造方法において、上記金属Pd微粒子の形成方法が、絶縁性基体に有機Pd錯体溶液を塗布する工程と、該有機Pd錯体溶液を塗布した基体を大気中または酸化雰囲気中で熱処理しPdOとする工程と、該PdOを不活性ガスで希釈した還元性ガス中で熱処理して金属Pdとする工程を有する請求項2記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項4】 前記PdOを不活性ガスで希釈した還元性ガスで熱処理する工程において、該還元性ガスがH<sub>2</sub>ガスである請求項3記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項5】 前記PdOを不活性ガスで希釈したH<sub>2</sub>ガスで熱処理する工程において、H<sub>2</sub>の濃度が4 vol %未満である請求項4記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項6】 前記請求項3記載の不活性ガスで希釈した還元性ガスで熱処理する工程において、該還元性ガスが請求項1記載の炭化水素ガスと同一である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項7】 前記請求項1または6に記載の不活性ガスで希釈した炭化水素ガスを用いる還元及び熱分解の工程において、該炭化水素ガスがC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>である請求項1または6記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項8】 前記不活性ガスで希釈したC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の濃度が2.7 vol %未満である請求項7記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項9】 前記炭化水素ガスの熱分解工程の熱処理温度が450℃以上である請求項1記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気相成長炭素繊維の製造方法、特に生産技術上、より容易な工程を用い、かつ大量生産可能な気相成長炭素繊維の製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、炭素原子60個から構成され、サッカーボール状の構造をもつC<sub>60</sub>の大量合成法が報告（Kratschmer, et. al. : Nature 347 (1990) 354）されて以来、炭素のクラスターであるフラーレンの一族や、これを一方向に引き伸ばした構造を持つカーボンナノチューブの様々な性質

2

に興味もたれ、数多くの研究が行われている。

【0003】とりわけ、アルカリ金属原子をドープしたC<sub>60</sub>の結晶が高い臨界温度をもつ超伝導性を示すことは注目を集めた。このほかにも、これら炭素クラスターは新規な電子素子や、固体潤滑材などとしての応用が期待されており、様々な観点からの応用を目指して、旺盛な研究が進められている。

【0004】気相成長炭素繊維は、カーボンナノチューブよりやや大きなクラスターであるが、炭化水素樹脂繊維を高温度で炭化した炭素繊維と比較して、良好な結晶性をもち、特徴ある用途が期待されている。

【0005】現在、この気相成長炭素繊維を製造する代表的な方法はベンゼンの熱分解による気相成長法である。この方法は、酸化鉄などの鉄化合物を基板とし、950～1000℃程度で、高純度の水素をキャリアガスとしたベンゼンの蒸気に接触させる。まず、基板の一部が還元されFe微粒子を形成する。この微粒子表面の触媒能により、表面に炭素が析出しはじめる。この炭素がFe微粒子の後方に繊維状に成長し、微粒子を持ち上げながら成長を続ける。

【0006】この方法では、Fe微粒子の存在が不可欠であり、また金属Fe微粒子を基板に噴霧したものをを用いる方法も行われている。（稲垣道大：『炭素材料工学』72頁、日刊工業新聞社発行（1985年））

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法は、工業的に利用可能ではあるが、いくつかの問題点がある。第1に、工程中に、1000℃程度の高温度のプロセスが必要であり、装置が大掛かりになり、電力の消費が大きいなどコスト上昇を招く恐れがある。第2に、高純度の水素を用いるため、爆発事故防止の対策が必要となる。とりわけ上記の高温度のプロセスに用いることから、特に厳重な対策が求められ、これもコスト上昇の要因となる恐れがある。

【0008】また、基板にFeの微粒子を噴霧したものをを用いる方法は、収量も多くすることが可能で、工業的には好ましいが、金属Feの微粒子は反応性が高く、大気中で扱うことは出来ない。また、粉塵爆発の危険も無視できず、やはり対策が必要である。

【0009】一方、気相成長法には、COを熱分解する方法もあるが、COは爆発性のほかに、極めて強い毒性があり、許容濃度は50ppmと非常に厳しいものであって、安全対策がコスト上昇要因になることは明白である。

【0010】したがって、工業的生産に適し、低温のプロセスで、安全対策が容易で、大気中で扱えるプロセスによって構成された気相成長炭素繊維の製造方法が求められている。

【0011】本発明は、これらの問題点を解決する新規の製造方法を検討した結果到達したものであり、炭化水

50

(3)

特開平8-100328

3

素ガスの熱分解によって炭素を気相成長することにより、工業的生産に適用可能で、高温のプロセスや、特別な安全対策など困難なプロセスを必要としない気相成長炭素繊維の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、耐熱性の基体上に触媒微粒子を分散してなる基板を不活性ガスで希釈した炭化水素ガスに曝露して熱処理し、炭化水素ガスの熱分解を行う工程を有することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、炭化水素ガスの熱分解によって気相成長炭素繊維を得る方法である。炭化水素ガスは可燃性であるが、不活性ガスで希釈することにより安全に取り扱うことが出来、特別な防爆設備を必要としない。また、毒性は、ガス種により異なるが、普通深刻な危険性はなく、希釈された状態では、酸欠防止のため十分な換気を行うことで十分である。

【0014】基板としては、耐熱性の基体上に触媒微粒子を分散してなる基板を用いる。触媒微粒子としては、金属Pd微粒子を分散配置したものが好ましい。Pd表面は、炭化水素の分解反応に顕著な触媒能を有し、低温での反応が可能である。また、後述するように、微粒子の形成工程は非常に容易に実現できる。

【0015】また、基板上に金属Pd微粒子を形成する方法は、絶縁性基体に有機Pd錯体溶液を塗布する工程と、該有機Pd錯体溶液を塗布した基体を大気中または酸化雰囲気中で熱処理しPdOとする工程と、該PdOを不活性ガスで希釈した還元性ガス中で熱処理して金属Pdとする工程を有する方法により行なうことができる。

【0016】絶縁性基体に塗布する有機Pd錯体溶液としては、例えば酢酸Pdのアミン錯体を酢酸ブチルに溶かした溶液が挙げられる。

【0017】前記PdOを不活性ガスで希釈した還元性ガスで熱処理する工程において、該還元性ガスとしては、 $H_2$ ガス、COガス、 $C_2H_4$ ガス等が挙げられるが、その中で $H_2$ ガスが好ましい。還元性ガスの濃度は、該ガス種の爆発範囲下限未満、 $H_2$ ガスの場合4vol%未満、特に1~3vol%が好ましい。

【0018】また、PdOを不活性ガスで希釈した還元性ガスで熱処理して金属Pdとする工程において、該還元性ガスとして炭化水素ガスを用いることができる。この炭化水素ガスは気相成長炭素繊維の製造方法に用いるものと同一の炭化水素ガスを用いると、PdOの金属Pdへの還元反応と炭素繊維の気相成長を同時に行うことができるので好ましい。

【0019】また本発明において、不活性ガスで希釈した炭化水素ガスを用いる還元及び熱分解の工程におい

4

て、炭化水素ガスとしては、例えば $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$ 等が挙げられ、特に $C_2H_4$ が好ましい。また、不活性ガスで希釈した炭化水素ガスの濃度は、該ガス種の爆発範囲下限未満、 $C_2H_4$ ガスの場合通常は2.7vol%未満であり、好ましくは0.1~2vol%が望ましい。2.7vol%を越えると、防爆のための処置が必要で好ましくない。

【0020】不活性ガスとしては、特に制限することはないが、例えば窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスが用いられる。

【0021】また、炭化水素ガスの熱分解工程の熱処理温度は、450℃以上、好ましくは500~900℃が望ましい。450℃未満では、Pd微粒子表面での熱分解が生じなくなるので好ましくない。

【0022】

【実施例】以下実施例に基づき本発明を説明する。

【0023】実施例1

表面酸化膜を形成したシリコン基板を有機溶剤で洗浄した後、有機Pd錯体溶液をスピナーコートした。有機Pd錯体溶液は、奥野製薬(株)製：ccp4230を酢酸ブチルで5倍に希釈したものをを用いた。スピナーコートの条件は、800rpm、30秒である。

【0024】これを大気中で、300℃で12分間熱処理した。同じ条件で作製した試料をX線回折で調べたところ、酸化Pd(PdO)になっており、他の相は存在しなかった。

【0025】続いて、 $N_2$ (98vol%) +  $H_2$ (2vol%)の混合ガス気流中で、185℃、10分間の熱処理を行った。これを、走査電子顕微鏡で観察したところ、シリコン基板上にφ5nm程度の微粒子が分散していることが確かめられた。同じ条件で作製した試料のX線回折によると、金属Pdに変化しており、他の相は見られなかった。

【0026】続いて、Ar(99vol%) +  $C_2H_4$ (1vol%)の混合ガスと、 $N_2$ を1:9で混合した(したがって、 $C_2H_4$ :0.1vol%)気流中で、700℃、10分間の熱処理を行った。

【0027】これを走査電子顕微鏡で観察したところ、図1の走査電子顕微鏡写真(倍率×100,000)に示すように、φ10nm程度の繊維状のものが形成されていることがわかった。ラマン分光分析、およびX線光電子分光分析(XPS)の結果から、これが炭素であることが確認された。

【0028】目視では、基板上に黒色の粉体が堆積しているように見え、刷毛で軽く擦ると容易に剥離する。剥離した粉体を集め、透過電子顕微鏡で観察したところ、図2の透過電子顕微鏡写真(倍率×2,000,000)に示す様に、気相成長炭素繊維に特徴的な外周部の格子像が見られた。また、中心部には格子像が見えないことから内部は中空になっていると思われる。

50

(4)

特開平8-100328

5

## 【0029】実施例2

実施例1と同様に、表面酸化膜を有するシリコン基板に有機Pd錯体溶液をスピンナーコートし、300℃の熱処理によりPdOを形成した後、25℃で60分間 $N_2$ （98vol%）+ $H_2$ （2vol%）混合ガス気流に曝露した。これを走査電子顕微鏡で観察したところ、形がやや不規則であるが、実施例1と同様に微粒子が形成されていることがわかった。X線回折により、金属Pdになっていることも確認された。

【0030】これを実施例1と同様に、 $C, H, : 0.1vol\%$ 気流中で700℃、10分間の熱処理を行った。これを走査電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に $\phi 10nm$ 程度の気相成長炭素繊維が形成されていた。

## 【0031】実施例3

実施例1と同様に、表面酸化膜を形成したシリコン基板上に、Pd微粒子の分散膜を形成し、これを $C, H, : 0.1vol\%$ 気流中で450℃、10分間の熱処理を行った。これを走査電子顕微鏡で観察したところ、 $\phi 7nm$ 程度のチューブが形成されていた。ラマン分光分析によりこれが炭素であることが確認された。

## 【0032】実施例4

実施例1と同様に、表面酸化膜を形成したシリコン基板上に、PdO膜を形成した後、 $N_2-H_2$ 気流中で還元する工程を省いて、 $C, H, : 0.1vol\%$ 気流中で700℃、10分間の熱処理を行った。これをラマン分光分析、走査電子顕微鏡観察により調べたところ、実施例1と同様の結果が得られた。

## 【0033】比較例1

実施例1と同様に、表面酸化膜を形成したシリコン基板上に、Pd微粒子の分散膜を形成し、これを $C, H, : 0.1vol\%$ 気流中で、400℃、10分間の熱処理を行った。これをラマン分光分析により調べたところ、炭素の信号は、通常大気中に放置した際に生ずる汚染によるもの程度の大きさで、熱分解による炭素は形成されていないことがわかった。

## 【0034】比較例2

石英基板を中性洗剤と有機溶剤により洗浄し、真空蒸着法により、厚さ300nmのPd薄膜を成膜した。これを $C, H, : 0.1vol\%$ 気流中で、700℃、10分間の熱処理を行った。ラマン分光分析の結果、炭素が堆積していることがわかった。しかし走査電子顕微鏡観察により、気相成長炭素繊維は形成されておらず、網目状に切れ目の入った炭素の膜が形成されていることが判明した。

6

【0035】実施例4については、本発明者らはここで用いたのと同じ雰囲気中で、PdOを熱処理することにより、180℃以上で還元され金属Pdとなることを確かめた。熱分解が起こるのは比較例1に示した様に400℃より高温であるから、熱分解がはじまる前にPd微粒子が形成され実施例1と同様の結果が得られたものと思われる。

【0036】上記実施例においては、Pd微粒子形成方法として、有機Pd錯体溶液塗布、酸化、還元という工程を用いたが、これに限定されるものではなく、ガス中蒸着法その他により微粒子形成を行った場合でも同様の効果が得られる。

【0037】基板は、シリコンに限定されることなく、耐熱性で、炭化水素の熱分解の触媒能が無い、小さい物質、たとえば石英基板など、ならば使用可能である。 $H_2$ および $C, H,$ の濃度は実施例に限定されるものではなく、爆発限界以下の濃度であれば、特別な防爆設備を必要としない。ちなみに $H_2$ の爆発範囲下限は4vol%、 $C, H,$ は2.7vol%である。

【0038】熱分解工程における炭化水素ガスは、実施例に限定されるものではない。Pd金属表面における分解反応は、メタン、エタン、プロピレンなど多くのガス種で同様に起こることが知られており、当然本発明に適用可能である。また、エタノール、アセトンなど通常の状態では液体である炭化水素も、熱処理を減圧状態で行うなどして使用することが可能である。

【0039】また、本発明を用い、有機Pd錯体溶液をスクリーン印刷などの手法で適当なパターンに形成すれば、基板上の所望の位置にのみ気相成長炭素繊維を形成することが可能となる。これにより、気相成長炭素繊維を量子細線として用いる電子素子など新規な素子の製造が可能になる。

## 【0040】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明により、工業的生産に適用可能で、高温のプロセスや、特別な安全対策など困難なプロセスを必要としない気相成長炭素繊維の製造方法を実現することが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

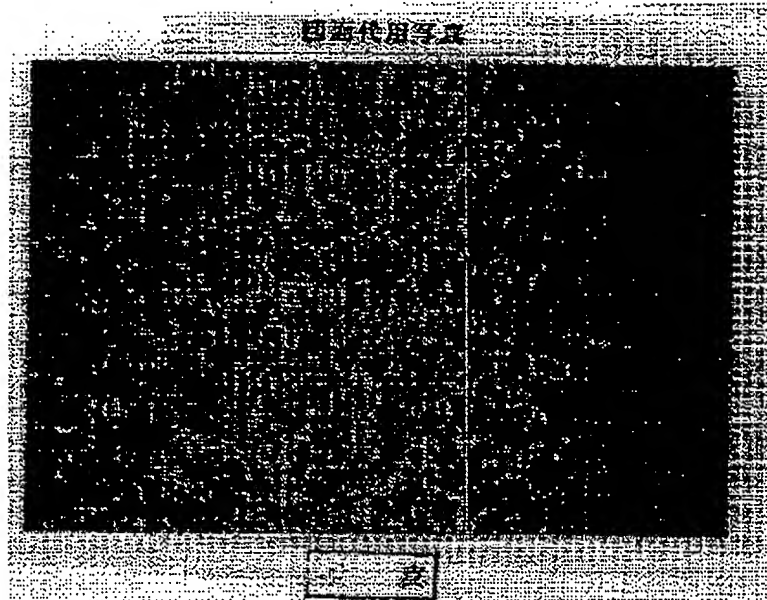
【図1】実施例1により、シリコン基板上に形成された気相成長炭素繊維の形状を示す走査電子顕微鏡写真（倍率 $\times 100,000$ ）である。

【図2】実施例1により形成された気相成長炭素繊維の形状を示す透過電子顕微鏡写真（倍率 $\times 2,000,000$ ）である。

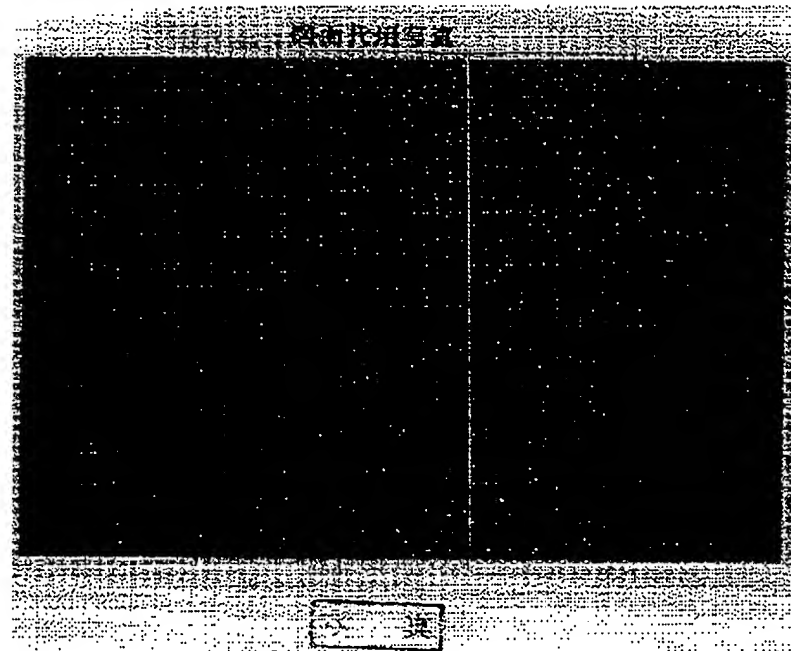
(5)

特開平8-100328

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**